

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

No. 4

(11)Publication number : 06-173065

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

G25C 3/28

(21)Application number : 04-351542

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 09.12.1992

(72)Inventor : SHINDO YUICHIRO
MIYAZAKI HIDEO

(54) METHOD FOR REFINING TI

(57)Abstract:

PURPOSE: To establish a method for refining crude Ti to high purity Ti by a molten salt electrolysis method.

CONSTITUTION: When crude Ti is electrolytically refined by a molten salt electrolysis method using an alkali metal chloride as a solvent and titanium chloride as a solute, an alkali metal fluoride is added to the molten salt and electrolysis is carried out. The pref. amt. of the alkali metal fluoride added is 0.3-10wt.% of the amt. of the molten salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

No. 4

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173065

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)IntCl.⁵

C 2 5 C 3/28

識別記号

庁内整理番号

7013-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-351542

(22)出願日 平成4年(1992)12月9日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 新藤 裕一朗

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式
会社日鉱共石内

(72)発明者 宮崎 英男

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式
会社日鉱共石内

(74)代理人 弁理士 並川 啓志

(54)【発明の名称】 Tiの精製方法

(57)【要約】

【目的】 熔融塩電解法による粗Tiから高純度(6N以上)Tiの精製方法を確立する。

【構成】 アルカリ金属塩化物系の溶媒とチタン塩化物の溶質を用いる熔融塩電解法で粗Tiを電解精製する方法において、熔融塩中にアルカリ金属弗化物を添加して電解を行なうことを特徴とする。アルカリ金属弗化物の添加量は、熔融塩に対して0.3~10wt%が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属塩化物系の溶媒とチタン塩化物の溶質を用いる熔融塩電解法で粗Tiを電解精製する方法において、熔融塩中にアルカリ金属弗化物を添加して電解を行なうことを特徴とするTiの精製方法。

【請求項2】 アルカリ金属弗化物の添加量が、熔融塩に対して0.3～10wt%であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熔融塩電解法によるTiの精製法に関する。本発明により得られる高純度Tiは、金属不純物が極微量まで低減されており、半導体デバイス製造用のターゲット材等として、好適である。

【0002】

【従来技術】熔融塩電解法によるTiの電解精製に用いられる電解浴として、一般に、塩化物浴（代表例：NaCl-KCl-TiCl₂-TiCl₃）、塩化物-弗化物混浴（代表例：NaCl-K₂TiF₆）、弗化物浴（代表例：NaF-K₂TiF₆）等が知られている。

【0003】しかしながら、塩化物浴は装置の耐食性が高く、また取り扱い易いという利点があるものの、Cu、Fe、Cr等の不純物は、塩素イオンの影響等により除去されにくいのが現状である。また、弗化物浴は、装置の耐食性、Tiに付着した塩の除去が難しい等の問題点がある。一方、塩化物-弗化物混浴にしても、弗化物を大量に加えなければ良好な電析物を得ることが出来ず、また、前記弗化物浴と同様の問題点がある。

【0004】

【問題点を解決するための手段】そこで、本発明者等が、塩化物浴を中心に鋭意検討したところ、塩化物浴に少量のアルカリ金属弗化物を添加することにより、上記問題点を解決できると共に高純度のTiを得ることができることを見出した。従って、本発明の目的は、熔融塩電解法による粗TiからのTiの精製方法を提供することにある。

【0005】

【発明の構成】即ち本発明は、

(1) アルカリ金属塩化物系の溶媒とチタン塩化物の溶質を用いる熔融塩電解法で粗Tiを電解精製する方法において、熔融塩中にアルカリ金属弗化物を添加して電解を行なうことを特徴とするTiの精製方法。

(2) アルカリ金属弗化物の添加量が、熔融塩に対して0.3～10wt%であることを特徴とする前記(1)記載の方法。を提供する。

【0006】

【発明の具体的説明】次に本発明の理解を容易にするため具体的かつ詳細に説明する。まず、本発明の対象となる粗Tiの純度は、特に制限はないが、通常市販されて

いる純度99～99.99wt%のものである。カソードとしては、電着する高純度Tiを汚染しないもの例えばTi、Ni、W、Mo等であり、好ましくはTi、より好ましくは通常目的とする純度以上の高純度Tiである。

【0007】次に本発明に用いられるアルカリ金属熔融塩の溶媒としては、例えばNaCl、NaCl-KCl（モル比=40～60:60～40）、LiCl-KCl（モル比=40～60:60～40）等があり、溶質として、TiCl₂、TiCl₃、TiCl₄等がある。

以上のような塩は、通常、重金属、高融点金属、放射性元素等の不純物の少ない純度の高いもの、具体的には、揮発性の不純物元素除きて純度99.9wt%以上、好ましくは純度99.99wt%以上のものを使用しなければならない。99.9wt%以下のものを用いると、電析したTiが汚染を受けてしまうからである。

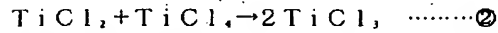
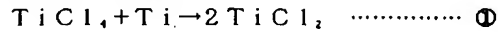
【0008】これらの塩化物浴に、アルカリ金属弗化物、例えばNaF、KF等を添加するのが、本発明の特徴である。これらも同様に、揮発性の不純物元素除きて純度99.9wt%以上、好ましくは純度99.99wt%以上のものを使用しなければならない。現在、添加に用いる入手可能なアルカリ金属弗化物は、上記不純物濃度が高い。そこで、アルカリ金属弗化物は、例えば、市販で高純度のNaCl等を原料として、高純度のHFを添加することにより、NaF等を製造することが好ましい。

【0009】これらを添加することにより、粗Ti中に含まれる不純物（Fe、Ni、Cr等）が電解精製中に溶出しても、その大部分が弗化物となり、Tiの弗化物あるいは塩化物との析出電位差が、塩化物単独の場合よりも大きくなり、電解精製効果が従来に比べて顕著になり、純度99.9999wt%（以下、単に6Nと記す）以上の高純度のTiを得ることができる。

【0010】アルカリ金属弗化物の添加量は、NaCl-KCl-TiCl₂-TiCl₃（モル比：NaCl：KCl=40～60:60～40、Ti=1～4wt%）等の浴に対して、0.3wt%～10wt%、好ましくは0.5～3.0wt%である。0.3wt%未満の場合、析出電位に大きな変動がなく電解精製効果がほとんどない。また、10wt%を超えて加えてもその効果に顕著な向上がみられず、装置が腐食される、Naが析出する等の問題があり好ましくない。

【0011】次にTiの熔融塩電解精製例を具体的に示す。まず、使用する塩は、事前に十分真空乾燥脱水し、水分等の除去を行なうことが必要である。そして、Niルツボ中にNaCl-KCl（モル比=40～60:60～40）を入れ、アノードである粗TiスポンジをNiルツボの内壁に設けたバスケット中に挿入し、そしてカソードとしてTi棒をNiルツボの中心に配置する。これらは全てAr置換された密封容器に入れられる。

【0012】そして、加熱することにより、 NaCl-KCl を熔融状態にした後、 TiCl_4 を導入する。これにより、浴中で以下の反応を進行せしめ、 NaCl-KCl 浴中に TiCl_2 、 TiCl_3 を生成せしめる。①が主反応である。



これにより、 $\text{NaCl-KCl-TiCl}_2\text{-TiCl}_3$ （モル比： $\text{NaCl}:\text{KCl}=40\sim60:60\sim40$ 、 $\text{Ti}=1\sim4\text{wt}\%$ ）の熔融塩電解浴ができる。そして、これにアルカリ金属弗化物0.3～10wt%添加した後、電解を行う。

【0013】熔融塩電解浴中のTi濃度は、添加する TiCl_4 により決まるが、上記①、②の反応を考慮に入れTi濃度として、1～4wt%になるように TiCl_4 を添加することが好ましく、より好ましいTi濃度は、1.5～3wt%である。この範囲内では、電流効率も良く、電析状態は樹枝状となり、粒の大きさも大きい。しかし、1wt%未満であると、カソード棒に電着しなかったり、電流効率が非常に低いものとなってしまう好ましくない。また、電着したTiの粒度も非常に小さくなる。4wt%を超えると、電流効率が低くなり、電析形態もスポンジ状となり、Tiに付着した熔融塩等の分離が不十分となり、高純度のTiが得にくい。

【0014】初期カソード電流密度は、0.01～2A/cm²が好ましく、より好ましくは0.1～1.0A/cm²である。電流密度が、上記の電流密度より低い場合は、電流効率が低く、時間もかかるため生産性が低く、好ましくない。一方、2.0A/cm²より高い場合は、粒が小さくなるため、カソードに付着することが少なく、仮りに得られたとしても、スポンジ状であるため好ましくない。

【0015】電解温度は、600～900℃が好ましく、より好ましくは、650～850℃である。上記の温度より低い場合は、結晶性の良いTiが得られにくく、また電流効率も低く好ましくない。電解温度が900℃

*0℃よりも高い場合は、浴の蒸発が多くなり、また、電流効率も低くなるため、好ましくない。

【0016】電解を終了したならば、カソードに電着したTiを引き上げ、冷却後脱着し、水洗を行なう。その後、Tiの表面をフッ化水素-硝酸で洗浄し、次いでエタノールで洗浄する。そして最後に、真空乾燥する。さらに精製が切望される場合は、上記の熔融塩電解精製を繰り返す。

【0017】以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

【0018】

【実施例1】あらかじめ、表1に示すような純度の原料である粗Tiスポンジ10kgを含む約750℃で熔融状態の NaCl-KCl （モル比=45:55）浴15kg中に、 TiCl_4 600gを導入する。これにより、浴中で上記①、②の反応が進行し、 NaCl-KCl 浴中に TiCl_2 、 TiCl_3 が生成する。この結果、浴中のTi濃度が、約2.0wt%となった。この浴に対してNaF1wt%添加して、浴を調整した。

【0019】この浴を使用し、粗Tiスポンジをアノード、Ti棒をカソードにして、電解温度720℃、初期カソード電流密度0.3A/cm²の電解条件で、カソードに高純度のTiを1kg電析させた。電析Tiを純水で洗浄し、フッ酸-硝酸による酸洗及びエタノール洗浄を行なった後、60℃で真空乾燥を行った。得られたTiの分析値を表1に示す。

【0020】

【実施例2】熔融塩中のNaF濃度を5wt%とした以外は、実施例1と同様に電解を行った。結果を表1に示す。

【0021】

【比較例】熔融塩中にNaFを添加しない以外は、実施例1と同様に電解を行った。結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

| | NaF濃度 (wt%) | Fe (ppm) | Cr (ppm) | Ni (ppm) | Cu (ppm) |
|------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 原料 | - | 150 | 5 | 100 | 5 |
| 実施例1 | 1.0 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| 実施例2 | 5.0 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| 比較例 | 0 | 0.6 | 0.7 | <0.05 | 0.7 |

【0023】表1から明らかなように、NaFを1及び5wt%添加した実施例1及び2ではNaFを添加しない比較例と比較して、不純物であるFe、Cr、Cuが0.05ppm未満（分析下限以下）と極めて低くなっていることが判る。

【0024】

【発明の効果】

(1) 本発明により、極めて高純度のTi（6Nレベル以上）を容易に得ることができる。

(2) 得られた高純度Tiは、半導体デバイス製造用のターゲット材等として好適に用いられる。